



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 360**  
**A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 78100282.9

51 Int. Cl.<sup>2</sup>: C08G18/10, C08G18/32,  
C08G18/75

22 Anmeldetag: 30.06.78

30 Priorität: 14.07.77 DE 2731815

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft, Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 24.01.79  
Patentblatt 79/2

72 Erfinder: Stutz, Herbert, Dr., Schneidemuehler Strasse 90, D-7500 Karlsruhe (DE)  
Illers, Karl Heinz, Dr., Huttenstrasse 20, D-6701 Otterstedt (DE)  
Schuster, Ludwig, Dr., Weinheimer Strasse 44, D-6703 Limburgerhof (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

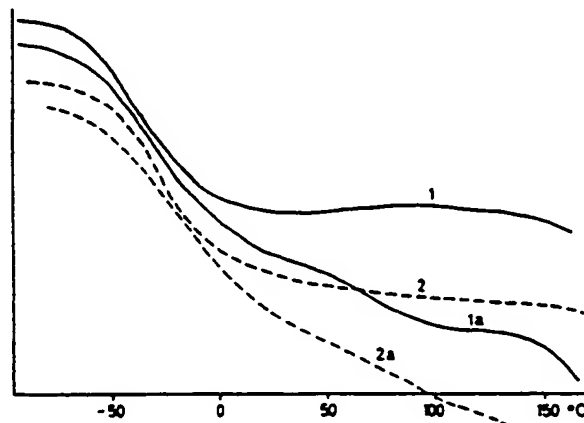
54 Polyurethan-Harnstoff-Elastomere und Verfahren zu deren Herstellung.

57 Polyurethan-Harnstoff-Elastomere mit verbessertem Temperaturverhalten, insbesondere Tieftemperatureigenschaften, guten mechanischen Eigenschaften über einen grossen Temperaturbereich und hervorragender Hydrolysenbeständigkeit werden erhalten durch Umsetzung

A) eines cycloaliphatische NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren, hergestellt aus im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxyverbindungen und organischen Diisocyanaten mit mindestens einer cycloaliphatisch gebundenen NCO-Gruppe im Verhältnis von Gesamt-Hydroxyl: NCO-Gruppen von 1:1,2 bis 1:10 mit

B) 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan im Molverhältnis von 1:0,8 bis 1:1,2.

Die Polyurethan-Harnstoff-Elastomere eignen sich zur Herstellung von Maschinenteilen, Rollen, Walzen und Dichtungselementen.



0000360

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 32 685

Polyurethan-Harnstoff-Elastomere und Verfahren zu deren Herstellung

- Die Erfindung betrifft Polyurethan-Harnstoff-Elastomere mit
- 5 verbessertem Temperaturverhalten, hergestellt auf Basis von cycloaliphatisch gebundenen NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren und 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan und ein Verfahren zu deren Herstellung.
- 10 Die Herstellung von Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren durch Umsetzung eines Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit ungefähr äquivalenten Mengen an Diaminen ist seit langem bekannt. Von den zu diesem Zweck brauchbaren wenig reaktiven aromatischen Diaminen hat sich vor allem das unter
- 15 der Bezeichnung <sup>®</sup> Moca im Handel befindliche 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan bewährt, da die damit hergestellten Elastomeren ein besonders ausgewogenes Eigenschaftsbild aufweisen.
- 20 Da Polyurethan-Harnstoff-Elastomere als technische Werkstoffe in vielen Gebieten eingesetzt werden, ist ihr Verhalten sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen von entscheidender Bedeutung für ihre Brauchbarkeit. Der Gebrauchstemperaturbereich eines elastomeren Werkstoffs wird dabei über-
- 25 wiegend von der Temperaturabhängigkeit des Moduls im kaut-

schukelastischen Bereich bestimmt, der nach unten durch das Einfrieren und nach oben durch das Erweichen und Wegschmelzen des Werkstoffs eingegrenzt wird. Moca-gehärtete Elastomere zeichnen sich dabei vor allem durch die geringe Temperaturabhängigkeit des Moduls zwischen ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  und  $130^{\circ}\text{C}$  aus, der besonders zwischen Raumtemperatur und  $130^{\circ}\text{C}$  praktisch völlig temperaturunabhängig ist.

Seit vor einigen Jahren jedoch Moca im Tierversuch als cancerogen erkannt wurde, wurden allgemein viele Anstrengungen gemacht, Alternativen zu dem gefährlichen Moca aufzufinden. Dazu wurde eine Vielzahl von Möglichkeiten vorgeschlagen, die jedoch alle entweder zu teuer sind oder aber unbefriedigende Eigenschaften des ausgehärteten Materials ergeben. Sie zeigen dabei einen stärkeren Abfall des Moduls mit steigender Temperatur, so daß thermisch oder dynamisch belastete Teile frühzeitig ausfallen.

Es ist auch bereits vorgeschlagen worden, zur besseren Beherrschung der Reaktivität Präpolymere aus cycloaliphatischen Diisocyanaten mit aromatischen Diaminen zu härten. So beschreibt z.B. die US-PS 37 66 148 ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Elastomeren mit verbesserter Hydrolysestabilität aus 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), einem Polyol und 4,4'-Diamino-diphenylmethan. Nach diesem Verfahren hergestellte Elastomere weisen zwar gute Hydrolysestabilitäten auf, sie sind jedoch durch einen starken und nahezu gleichmäßigen Abfall des Moduls über den ganzen Temperaturbereich zwischen  $-50$  und  $150^{\circ}\text{C}$  gekennzeichnet. Ein Modulplateau in dem besonders wichtigen Bereich oberhalb Raumtemperatur wird bei diesem Elastomeren überhaupt nicht erreicht.

Es wurde nun gefunden, daß sich Polyurethan-Harnstoff-Elastomere herstellen lassen, welche die vorstehend beschriebenen

Nachteile nicht aufweisen und im Bereich zwischen Raumtemperatur und ca. 130°C einen praktisch von der Temperatur unabhängigen Modul aufweisen, wenn Präpolymere mit cycloaliphatisch gebundenen Isocyanat-Endgruppen mit 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan gehärtet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyurethan-Harnstoff-Elastomere, hergestellt durch Umsetzung

- 10 A) eines endständig cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren, das seinerseits erhalten wird durch Reaktion von im wesentlichen difunktionellen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 600 bis 10 000, gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300 und organischen Diisocyanaten mit mindestens einer cycloaliphatisch gebundenen NCO-Gruppe im Verhältnis von Gesamt-OH : NCO-Gruppen von 1 : 1,2 bis 1 : 10, mit
- 15
- 20 B) 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan im Molverhältnis von ungefähr 1 : 0,8 bis 1 : 1,2.

Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 25
- A) endständig cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere, erhalten durch Umsetzung überwiegend difunktioneller Polyhydroxylverbindungen mit endständigen Hydroxylgruppen und Molekulargewichten von ungefähr 600 bis 10 000 und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300 mit organischen Diisocyanaten, die mindestens eine cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppe besitzen, im Verhältnis von Gesamt-OH : NCO-Gruppen von ungefähr 1 : 1,2 bis 1 : 10 mit
- 30
- 35

B) 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan in molaren Mengenverhältnissen von ungefähr 1 : 0,8 bis 1 : 1,2 miteinander vermischt, in Formen gießt und aushärten läßt.

5

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren besitzen überraschenderweise ein stark verbessertes Temperaturverhalten.

- 10 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane geeignete höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen Polyester, Polyesteramide, Polyäther, Polyacetale und/oder Butandien-  
15 öle mit endständigen Hydroxylgruppen und Molekulargewichten zwischen 600 und 10 000, vorzugsweise von 800 bis 3 000. Vorzugsweise werden lineare, hydroxylgruppenhaltige Polyester und Polyäther verwendet. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d.h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Werden höher-  
20 funktionelle Polyhydroxylverbindungen anteilmäßig mitverwendet, so können diese nur in solchen Mengen eingesetzt werden, daß die durchschnittliche Funktionalität der Mischung zwischen 2,0 und 2,2, vorzugsweise zwischen 2,0 und 2,1, liegt. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können dabei  
25 sowohl als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung gelangen.

Geeignete hydroxylgruppenhaltige Polyester bzw. Polyesteramide können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis  
30 12 Kohlenstoffatomen und mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Aminoalkoholen oder Diaminen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Seba-  
35 cinsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure,

Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können dabei sowohl einzeln als auch im Gemisch untereinander verwendet werden. Vorzugsweise verwendet werden aliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und Bernsteinsäure.

5

Zur Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Polyester kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der freien Carbonsäuren die entsprechenden Carbonsäurederivate, wie Carbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkohol-  
10 rest, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Glykole mit 2 bis 16, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3,  
15 2,2,4-Trimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,2 und -1,3, Di- und Tripropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander oder mit geringen Mengen an Diaminen oder Aminoalkoholen wie Äthylendiamin, 1,4-Diaminobutan, Piperazin oder Äthanolamin verwendet werden.  
20 Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte  
25 von cyclischen Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten  $\epsilon$ -Caprolactonen.

Geeignete Polyäther mit endständigen Hydroxylgruppen können  
30 dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere Alkylenoxide mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das mehrere, vorzugsweise zwei aktive Wasserstoffatome gebunden enthält, umsetzt. Geeignete Alkylenoxide sind z.B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-  
35 und 2,3-Butylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alter-

nierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden.  
Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht:  
Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyldiäthanolamine und Diole,  
wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol und Hexandiol.  
5 Geeignete Polyätherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans. Die hydroxylgruppenhaltigen Polyäther sind ebenso wie die oben genannten Polyester überwiegend linear, d.h. difunktionell aufgebaut. Als Polyacetale kommen vor allem wasserunlösliche  
10 che Formale wie Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal in Betracht.

Gegebenenfalls können im Gemisch mit den höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen auch anteilmäßig niedermolekulare  
15 Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300, vorzugsweise zwischen 60 und 300, mitverwendet werden. Im allgemeinen sollten dabei die molaren Verhältnisse der höher- und niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen einen Wert von ungefähr 1 : 1 nicht überschreiten, da sonst gegebenenfalls die Viskositäten leicht zu stark ansteigen können. Als  
20 Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300 seien beispielhaft genannt: Butandiol, Hexandiol, Di- und Triäthylenglykol und Di- und Tripropylenglykol.

25 Vorzugsweise verwendet werden Butandiol oder Diäthylenglykol.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren geeignete organische Diisocyanate müssen mindestens eine cycloaliphatisch gebundene Isocyanatgruppe im  
30 Molekül besitzen. In Betracht kommen beispielsweise Methylcyclohexyl-diisocyanate, wie 2,4- und 2,6-Methyl-cyclohexyl-diisocyanat, Phenyl-cyclohexylmethan-diisocyanate und vorzugsweise die verschiedenen Isomeren des Dicyclohexylmethan-diisocyanats und 3-Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclo-  
35 hexylisocyanat (JPDJ). Gegebenenfalls können auch Gemische

dieser Diisocyanate eingesetzt werden. Aliphatische Diisocyanate sind für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane nicht geeignet.

- 5 Die Umsetzung der höhermolekularen und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit dem organischen Diisocyanat oder gegebenenfalls mit mehreren der vorstehend beschriebenen organischen Diisocyanate zu einem Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen erfolgt in der bekannten  
10 und üblichen Weise bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C. Falls es erwünscht ist, können zur Beschleunigung der Reaktion auch die bekannten und üblichen Katalysatoren wie tertiäre Amine, Zinnverbindungen und ähnliche mitverwendet werden.

- 15 Die molaren Verhältnisse zwischen höher- und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindung und organischem Diisocyanat liegen dabei je nach der gewünschten Härte des Endproduktes zwischen 1 : 1,2 bis etwa 1 : 10, vorzugsweise von  
20 1 : 1,5 bis 1 : 5. Ein molares Verhältnis von Polyhydroxylverbindung zu Diisocyanat wie 1 : 1,2 sollte dabei jedoch nicht unterschritten werden, da sonst die Viskositäten zu stark ansteigen und sich die Mischungen dadurch nur noch schlecht verarbeiten lassen. Gegebenenfalls kann die Poly-  
25 hydroxylverbindung zunächst auch nur mit einem Teil des Diisocyanats oder einem der Diisocyanate zu einem Präpolymeren umgesetzt und der Rest nachträglich zugegeben werden.

- Zur Herstellung des Präpolymeren wird die höhermolekulare  
30 Polyhydroxylverbindung wie üblich durch Behandeln bei höheren Temperaturen und unter vermindertem Druck entwässert, gegebenenfalls mit den niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen gemischt und mit dem organischen Diisocyanat umgesetzt. Bei größeren Ansätzen kann es zweckmäßig sein, zur besseren  
35 Kontrolle der Reaktion das organische Diisocyanat vorzulegen



und die Polyhydroxylverbindung kontinuierlich zulaufen zu lassen. In diesem Fall ist es zweckmäßig, die höhermolekulare Polyhydroxylverbindung vorher separat zu entwässern.

- 5 Die fertigen NCO-Gruppen haltigen Präpolymeren können direkt nach der Herstellung mit dem 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan weiterverarbeitet werden, da sie jedoch ausgezeichnete Lagerstabilitäten aufweisen, können sie auch über einen längeren Zeitraum in Abwesenheit von Luftfeuch-
- 10 tigkeit aufbewahrt werden ohne ihre Eigenschaften zu verändern. Falls das NCO-Gruppen haltige Präpolymere nicht direkt nach der Herstellung weiterverarbeitet wird, ist es zweckmäßig, es vor dem Vermischen mit dem Diamin durch eine Vakuumbehandlung bei höheren Temperaturen von gelösten Gasen zu
- 15 befreien, da man sonst leicht blasige Gießteile erhält. Diese Maßnahme ist beim Gießen kompakter Polyurethane allgemein üblich.

Bei der Umsetzung des Präpolymeren mit dem 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan sollten ungefähr molar

20 äquivalente Mengen eingesetzt werden, das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Präpolymeren zu der Aminogruppe des Härters sollte demnach im allgemein zwischen 0,8 und 1,2, vorzugsweise bei ungefähr 1 : 1 liegen.

- 25 Zur Verarbeitung wird das NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere bei Temperaturen von 80 bis 120°C, vorzugsweise um 100°C, mit dem vorher aufgeschmolzenen 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan vermischt, homogenisiert und die
- 30 gießfähige Mischung in Formen gegossen.

Die Gießteile werden zur Vervollständigung der Reaktion durch mehrstündiges Tempern bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 150°C ausgehärtet.

Im allgemeinen ergeben Tempertemperaturen um 100°C die besten Ergebnisse. Die Temperzeit richtet sich vorwiegend nach den dabei angewandten Temperaturen, im allgemeinen sind bei Temperaturen um 100 bis 120°C 2 bis 12 Stunden ausreichend.

Dem Reaktionsgemisch können selbstverständlich auch alle bekannten und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe beigegeben werden, wie Katalysatoren, Verzögerer, Farbstoffe, Pigmente, organische oder mineralische Füllstoffe, Alterungs- oder Hydrolyseschutzmittel.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren besitzen neben den bekannt guten mechanischen Eigenschaften dieser Materialien hervorragende Hydrolysebeständigkeiten und Tieftemperatureigenschaften; sie zeichnen sich dabei besonders durch die weitgehende Konstanz ihres Moduls über einen weiten Temperaturbereich aus. Sie sind deshalb für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten, beispielsweise zur Herstellung von Maschinenteilen, Rollen, Walzen, Dichtungen ohne Einschränkungen einsetzbar.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Erfindungsgemäße Umsetzung:

180 g (0,2 Mol) eines handelsüblichen Polytetrahydrofurans (PTHF) mit OH-Endgruppen werden in einem Reaktionsgefäß mit Thermometer und Vakuumverschluß unter Rühren eine Stunde bei 100°C und 20 mm Hg entwässert. Anschließend werden 66,7 g (0,3 Mol) IPDI zugegeben und 2 Stunden bei 100°C zu einem Präpolymeren mit endständigen NCO-Gruppen umgesetzt. Das Prä-

polymere wird durch Anlegen von Vakuum noch einmal kurz entgast und danach 25,4 g (0,1 Mol) geschmolzenes 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan eingerührt. Nach der Homogenisierung wird die gießfähige Mischung in vorgeheizten Formen gegossen und 5 Stunden bei 100°C nachgetempert.

Man erhält klare, durchsichtige Platten, die eine Härte von 85 Shore A (DIN 53 505), eine Reißfestigkeit von 34,3 N/mm<sup>2</sup> (DIN 53 504) sowie eine Weiterreißfestigkeit von 48 N/mm (DIN 53 515) aufweisen. Die mit einem automatischen Torsionspendel bei einer Frequenz von 1 Hz gemessene Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls ist in der Abbildung (Kurve 1) dargestellt. Die Glastemperatur dieses Materials beträgt -54°C, der Schubmodul ist im technisch wichtigen Bereich zwischen Raumtemperatur und ca. 130°C praktisch unabhängig von der Temperatur, er beginnt erst oberhalb 150°C stärker abzufallen.

#### 20 Vergleichsversuch 1 a

Man verfährt analog den Angaben von Beispiel 1, verwendet jedoch zur Kettenverlängerung anstelle von 3,3',5,5'-Tetramethyl-diamino-diphenylmethan 19,8 g (0,1 Mol) 4,4'-Diaminodiphenylmethan. Alle anderen Parameter werden konstant gehalten.

Die Härte dieser Probe liegt bei 72 Shore A, die Reißfestigkeit bei 16,3 N/mm<sup>2</sup> sowie die Weiterreißfestigkeit bei 21 N/mm.

Die Schubmodulkurve dieses Elastomeren in der Abbildung (Kurve 1 a) zeigt im Gegensatz zur vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Umsetzung einen kontinuierlichen Abfall des Moduls zwischen dem Glasübergang bei -51°C und dem end-

gültigen Erweichen oberhalb 150°C. Das Material ist somit sehr temperaturempfindlich und deshalb für eine allgemeine Anwendung nicht zu gebrauchen.

5 Vergleichsversuch 1 b

Das Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch unter Verwendung von 180 g (0,2 Mol) PTHF, 50,46 g Hexan-1,6-diisocyanat sowie 19,8 g 4,4'-Diaminodiphenylmethan.

10

Die Reaktivität dieser Mischung ist so hoch, daß sie nach dem Einmischen des Amins nicht mehr von Hand verarbeitet werden kann.

15 Die Masse erstarrt im Reaktionsgefäß innerhalb weniger Sekunden.

Vergleichsversuch 1 c

20 Der vorstehend beschriebene Versuch 1 b wird wiederholt unter Verwendung von 180 g (0,2 Mol) PTHF, 42,1 g Hexan-1,6-diisocyanat und 12,7 g 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan.

25 Das Resultat ist das gleiche wie im Vergleichsversuch 1 b, die Mischung geliert im Reaktionsgefäß innerhalb weniger Sekunden, so daß die Masse nicht mehr verarbeitbar ist.

Die Vergleichsversuche 1 b und 1 c zeigen, daß aliphatische  
30 Diisocyanate für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren nicht geeignet sind.

Beispiel 2

35 Erfindungsgemäße Umsetzung:

283,2 g (0,32 Mol) PTHF werden entwässert und mit 135,2 g eines unter der Bezeichnung <sup>®</sup> Hylene W (Firma Dupont) im Handel befindlichen technische Dicyclohexylmethandiisocyanats 2 Stunden bei 110 bis 120°C zu einem Präpolymeren umgesetzt. Anschließend werden 50,8 g geschmolzenes 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan eingeührt, homogenisiert und die Mischung in vorgeheizte Formen gegossen und 5 Stunden bei 110°C nachgehärtet.

10 Das Material ergibt zähe und transparente Gießteile, welche eine Härte von 85 Shore A, eine Reißfestigkeit von 12 N/mm<sup>2</sup>, eine Reißdehnung von 500 % sowie eine Weiterreißfestigkeit von 35 N/mm aufweisen.

15 Die Schubmodulkurve in der Abbildung (Kurve 2) zeigt analog dem Beispiel 1 einen weiten Temperaturbereich zwischen etwa 0 und 150°C, in dem der Modul nur wenig temperaturabhängig ist.

#### 20 Vergleichsversuch 2 a

Der Versuch aus Beispiel 2 wird wiederholt unter Verwendung von 180 g (0,2 Mol) PTHF, 78,6 g Dicyclohexylmethandiisocyanat (Hylene W) sowie 19,8 g 4,4'-Diamino-diphenylmethan.

25

Die Schubmodulkurve in der Abbildung (Kurve (2a)) zeigt analog dem Vergleichsversuch 1 a einen kontinuierlichen Abfall des Moduls zwischen -50 und 150°C. Ein Modulplateau tritt hier überhaupt nicht auf. Die thermische Beständigkeit dieses Ma-

30 terials ist demnach ebenfalls ungenügend.

#### Beispiel 3

Nach der in Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise wird ein  
35 Elastomeres hergestellt unter Verwendung von 180 g (0,2 Mol) PTHF, 55,6 g IPDI sowie 12,7 g 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-

diamino-diphenylmethan.

Man erhält klare, transparente Platten, die folgende mechanische Eigenschaften aufweisen.

5

Härte	57	Shore A
Reißfestigkeit	16,8	N/mm <sup>2</sup>
Weiterreißfestigkeit	27,4	N/mm

- 10 Die Glastemperatur dieses Materials beträgt -53°C, der Schubmodul ist zwischen Raumtemperatur und ca. 130°C fast unabhängig von der Temperatur.

Beispiel 4

15

- 180 g (0,2 Mol) PTHF werden wie vorstehend beschrieben entwässert und mit 77,8 g IPDI unter Rühren 2 Stunden bei 100°C zu einem Präpolymeren umgesetzt. Die Schmelze wird entgast und bei 100°C 38,5 g geschmolzenes 3,3,5,5'-Tetramethyl-  
20 4,4'-diamino-diphenylmethan eingerührt. Die homogenisierte Schmelze wird in vorbereitete Formen gegossen und 5 Stunden bei 100°C nachgetempert. Man erhält transparente Platten mit folgenden mechanischen Eigenschaften:

25 Härte	92	Shore A
Reißfestigkeit	34,9	N/mm <sup>2</sup>
Reißdehnung	420	%
Weiterreißfestigkeit	56	N/mm

30 Beispiel 5

- 297,3 (0,15 Mol) eines Polyesters aus Adipinsäure und Äthylenglykol mit einem Molekulargewicht von 1980 werden entwässert und nach der vorstehend beschriebenen Arbeitsweise mit  
35 70,75 g eines unter der Bezeichnung Hylene W im Handel be-

findlichen technischen Diisocyanato-dicyclohexyl-methans und 29,0 g 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan zu einem Elastomeren umgesetzt. Man erhält folgende mechanische Eigenschaften:

5

Härte	80	Shore A
Reißfestigkeit	19,4	N/mm <sup>2</sup>
Reißdehnung	670	%
Weiterreißfestigkeit	42,5	N/mm

10

Die Glasstemperatur dieses Materials liegt bei -32°C, der Schubmodul ist zwischen Raumtemperatur und 120°C konstant.

#### Beispiel 6

15

250 g (0,125 Mol) PTHF vom Molekulargewicht 2 000 werden entwässert und wie vorstehend beschrieben mit 41,65 g Isophorondiisocyanat zu einem Präpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen umgesetzt. Anschließend werden 65,6 g durch Hydrierung von 4,4'-Diamino-diphenylmethan und anschließender Phosgenierung hergestelltes Diisocyanato-dicyclohexylmethan zugegeben und kurz entgast. Bei 100°C werden 75,4 g geschmolzenes 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan eingebracht, die homogenisierte Schmelze in vorgeheizte Formen gegossen und 24 Stunden bei 110°C nachgeheizt. Das Material besitzt folgende mechanische Eigenschaften:

	Härte	97	Shore A
		56	Shore D
30	Reißfestigkeit	31,6	N/mm <sup>2</sup>
	Reißdehnung	420	%
	Weiterreißfestigkeit	67,4	N/mm

Die Glasstemperatur dieses Materials beträgt -72°C, der Schubmodul ist im Bereich zwischen 0 und 170°C praktisch konstant.

35

Beispiel 7

300 g (0,15 Mol) PTHF vom Molekulargewicht 2 000 werden entwässert und mit 76,8 Phenylcyclohexylmethan-diisocyanat unter Rühren eine Stunde bei 80 sowie eine Stunde bei 100°C umgesetzt. Die Schmelze wird entgast und bei dieser Temperatur 36,2 g geschmolzenes 3,3',5,5'-Tetramethy-4,4'-diaminodiphenylmethan eingerührt, homogenisiert, in vorgeheizte Formen gegossen und 24 Stunden bei 110°C nachgeheizt. Das Material besitzt folgende Kenndaten:

Härte	88	Shore A
Reißfestigkeit	31,4	N/mm <sup>2</sup>
Reißdehnung	560	%
Weiterreißfestigkeit	35	N/mm

Die Glasstemperatur dieses Materials beträgt -72°C, der Schubmodul ist zwischen 0 und 170°C von der Temperatur unabhängig.



Patentansprüche

1. Polyurethan-Harnstoff-Elastomere mit verbessertem Temperaturverhalten, hergestellt durch Umsetzung
- 5 A) eines endständig cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen aufweisenden Präpolymeren, das seinerseits erhalten wird durch Reaktion von im wesentlichen difunktio-
- 10 nellen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 600 bis 10 000, gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300 und organischen Diisocyanaten mit mindestens einer cycloaliphatisch gebundenen NCO-Gruppe im Verhältnis von Gesamt-OH- : NCO-Gruppen von 1 : 1,2 bis
- 15 1 : 10, mit
- B) 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan im Molverhältnis von 1 : 0,8 bis 1 : 1,2.
- 20 2. Polyurethan-Harnstoff-Elastomere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Diisocyanate Di-cyclohexylmethan-diisocyanat und/oder 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat verwendet.
- 25 3. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Harnstoff-Elastomeren, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 30 A) endständig cycloaliphatisch gebundene NCO-Gruppen aufweisende Präpolymere, erhalten durch Umsetzung überwiegend difunktionaler Polyhydroxylverbindungen mit endständigen Hydroxylgruppen und Molekulargewichten von ungefähr 600 bis 10 000 und gegebenenfalls niedermolekularen Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten unter 300 mit organischen Diisocyanaten, die mindestens eine cycloaliphatisch gebundene
- 35

NCO-Gruppe besitzen, im Verhältnis von Gesamt-OH- :  
NCO-Gruppen von ungefähr 1 : 1,2 bis 1 : 10, mit

B) 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-diamino-diphenylmethan in  
molaren Mengenverhältnissen von ungefähr 1 : 0,8 bis  
1 : 1,2 miteinander vermischt, in Formen gießt und  
aushärten läßt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß  
man als organische Diisocyanate Dicyclohexylmethan-diiso-  
cyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexyliso-  
cyanat oder deren Mischungen verwendet.

Zeichn.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0282

0000360

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. '1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p><u>FR - A - 2 159 530 (BAYER)</u></p> <p>* Seite 19-20; Patentansprüche 1,2; Seite 4, Zeilen 17-25 *</p> <p>—</p> <p><u>FR - A - 1 479 890 (BAYER)</u></p> <p>* Seite 2, rechte Spalte, Absätze 3, 5; Seite 1, rechte Spalte, Absatz 2 *</p> <p>---</p>	<p>1-4</p> <p>1-4</p>	<p>C 08 G 18/10 C 08 G 18/32 C 08 G 18/75</p> <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. '1)</p> <p>C 08 G 15/10 C 08 G 18/12 C 08 G 18/32</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp;: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes</p>

X

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

